

综合评述

硅酸盐玻璃的风化

王承遇, 陶 瑛

(大连轻工业学院玻璃及无机新材料研究所, 大连 116001)

摘 要: 综述影响浮法玻璃、压延玻璃、光学玻璃、晶质玻璃和器皿玻璃的耐风化性因素, 风化产物的形貌和风化过程。导出了玻璃表面风化析碱量和环境条件如温度、湿度和时间的关系; 玻璃样品的析碱量随风化温度、湿度和时间而增加。风化产物的形貌和成分用 SEM, WDS, EPMA 和 XPS 来检测。结果表明: 钠钙硅酸盐玻璃风化表面产物主要为钠和钙的碳酸盐。如玻璃发生分相, 玻璃的耐风化性不仅与玻璃成分有关, 还与分相形貌有关。富硅滴状结构易风化, 风化程度随富硅相液滴的数量而增加。在相同条件下, 富硅相的连通结构降低玻璃的风化程度。还阐述了玻璃风化机理及如何防止风化的方法, 并对改善玻璃耐风化性指出了研究方向。

关键词: 硅酸盐玻璃; 耐风化性; 风化环境; 风化产物; 风化机理

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A **文章编号:** 0454-5648(2003)01-0078-08

THE WEATHERING OF SILICATE GLASSES

WANG Chengyu, TAO Ying

(Institute of Glass and Inorganic New Materials, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116001, China)

Abstract: Some factors affecting weatherability, morphology of weathered products and weathering process of float glass, rolled glass, optical glass, crystal glass and glassware are reviewed. The empirical relationships between the amount of alkali extracted on weathering glass surface and the environmental condition such as temperature, humidity and time for the silicate glasses were derived. The amount of alkali extracted increases with increasing weathering temperature, humidity and time for the glass samples. The morphologies and contents of weathered products were identified by SEM, WDS, EPMA and XPS. The results indicate that the reaction products on the weathered surface of soda-lime silicate glasses are mainly sodium and calcium mixed carbonate. The weatherability of glass depends not only on composition but also on the morphology of phase separation if this glass has phase-separation. The droplets of silica-rich phase are more liable to weathering, and the weathering increases with the volume of the discrete droplets of silica-rich phase. But the weathering degree of the glass with the connected structure of the silica-rich phase will reduce under the same condition. The mechanism of the weatherability of glass and the preventive methods of glass weathering are expatiated. Moreover, the future research direction for improved weatherability of glass is pointed out.

Key words: silicate glass; weatherability; weathering environment; weathered products; weathering mechanism

玻璃和大气作用发生侵蚀称为风化(weathering), 玻璃耐风化性(weatherability)指耐风化能力, 玻璃埋在土中(如古墓内的葬品)所受侵蚀, 也称为风化。玻璃风化后, 表面产生风化膜, 由于膜层的折射率和玻璃基体不同, 受光线照射后形成虹彩。多数情况是风化产物堆积在玻璃表面形成白色斑点或大片的雾状物, 与物品的发霉情况很相似, 所以

国内习惯上称为玻璃发霉。

由于玻璃出现风化, 降低了表面的光洁性和透明度。平板玻璃风化严重时, 甚至几片玻璃粘连在一起, 无法使用。我国的浮法玻璃风化情况一直比较严重, 造成经济损失很大, 不仅南方地区, 而且在东北地区也有浮法玻璃发霉情况发生。器皿玻璃、光学玻璃、电真空玻璃等均有风化情

收稿日期: 2002-03-27. 修改稿收到日期: 2002-07-29.

作者简介: 王承遇(1933~), 男, 教授, 博士生导师。

Received date: 2002-03-27. Approved date: 2002-07-29.

Biography: WANG Chengyu(1933-), male, professor.

E-mail: cwangtao@mail-dlptt.ln.cn

况出现,甚至化学稳定性很好的石英玻璃,也会在表面形成风化斑点。因此玻璃风化一直是国内外研究的重要课题之一,我国玻璃企业和科研部门对此问题均异常关注。

天然玻璃如珍珠岩、黑曜岩以及古代窗玻璃的风化,国外学者从其风化形貌到机理均作过研究^[1,2]。玻璃风化的研究,一种是从化学作用观点出发;另一种是从微生物作用观点出发(生物发霉),此处仅论述化学作用引起的风化。Walter^[3], Tsuchihashi^[4]和土桥正二^[5]系统研究了玻璃风化的机理、影响风化的因素。作者曾对平板玻璃^[6]、器皿玻璃^[7]、铅玻璃^[8]、光学玻璃^[9]、激光玻璃^[10]的风化,进行了测试,探讨了环境因素^[11]、分相^[12]、离子注入^[13]对风化的影响。如何防止玻璃风化,国内学者也作了大量工作^[14~18]。

目前对玻璃风化的研究方法,已由传统的目测法、浊度计法、表面透过率法、反射率法、散射率法、表面吸附水法、表面析碱法,发展到表面风化膜测定法、红外反射法、扫描电镜法、电子探针法、X 射线波谱法、X 射线光电子能谱法、原子力显微镜法,不仅能观察风化产物形貌,而且还能分析风化产物成分、结构与化学价态^[19,20]。

现着重阐述环境条件、分相等因素对国产浮法玻璃、压延玻璃、器皿玻璃、品质玻璃以及重铅光学玻璃风化的影响,探讨风化的过程和防止风化的途径。

1 风化的环境条件

环境因素主要指玻璃储存时温度、湿度和时间。为了便于研究,通常将玻璃放在人工加速风化箱内,根据试验要求,温度、湿度可随意调节,并可保持指定的恒温、恒湿要求,其温度波动不超过±1℃,相对湿度±1%RH。硅酸盐玻璃的风化程度,以风化时单位面积的析碱量($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)表示,由原子吸收分光光度计测定。析碱量愈高,即玻璃风化愈严重。

在人工加速风化的湿度和时间均恒定的条件下,国产浮法玻璃(均用上表面)、压延玻璃、器皿玻璃、铅晶质玻璃的风化析碱量均随风化温度而增加,与 $1/T$ 呈直线关系。

根据实验数据,得到各种玻璃的风化析碱量 Q 与环境温度 T 间的经验式见表 1^[11]。一般玻璃含 R_2O 愈多,析碱量也愈高。

表 1 析碱量 Q 与环境温度 T 的经验式^[11]
Table 1 Empirical formulae of generated alkali Q with temperature T ^[11]

Sample	Test condition	Empirical formula
Float glass	75%RH, 5 d	$\ln Q = (-2\ 162.84)/T + 5.952\ 8$
Rolled glass	75%RH, 5 d	$\ln Q = (-3\ 440)/T + 9.369\ 7$
Heavy flint glass	75%RH, 5 d	$\ln Q = (-3\ 750)/T + 10.238$
Lead crystal glass	90%RH, 10 d	$\ln Q = (-6\ 458)/T + 19.58$

Note: The unit of Q is in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; T is in K.

在恒定的环境温度、湿度条件下,玻璃的 Q 与风化时间天数的平方根($t^{1/2}$)呈直线关系,得出经验式见表 2^[11]。

表 2 析碱量 Q 与风化时间 t 的经验式^[11]
Table 2 Empirical formulae of generated alkali Q with time t ^[11]

Sample	Test condition	Empirical formula
Float glass	75℃, 75%RH	$Q = 6.314 \times 10^{-2} t^{1/2} - 9.974 \times 10^{-3}$
Rolled glass	75℃, 75%RH	$Q = 5.344 \times 10^{-2} t^{1/2} - 0.158\ 9 \times 10^{-3}$
Heavy flint glass	70℃, 75%RH	$Q = 10.5 \times 10^{-2} t^{1/2} - 1.13 \times 10^{-3}$
Lead crystal glass	70℃, 90%RH	$Q = 0.217 \times 10^{-2} t^{1/2} - 1.28 \times 10^{-3}$

为了验证表 2 经验式的精确性,将公式的计算结果与实验测定数据比较,如表 3 所示^[21]。

表 3 由经验式计算的风化析碱量与实验数据的比较^[21]
Table 3 Deviation of calculated value by empirical formula compare with experimental data^[21]

Sample	Weathering temperature/℃	Weathering RH/%	Weathering time /d	Calculated alkali /($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Experimental alkali /($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Float glass	75	90	5.01	1.0	1.022 7
Rolled glass	75	80	7.24	1.0	0.965 5
Heavy flint glass	75	90	5.91	1.0	1.185
Lead crystal glass	75	80	9.17	1.0	1.006 5

从表 3 可以看出,利用经验式所得结果与实验数据相接近。当环境温度和风化时间保持不变的条件下(70℃, 3 d),风化析碱量与湿度之间的关系如图 1 所示。随着湿度增加,玻璃风化程度增加,但不能用简单的经验式表示。

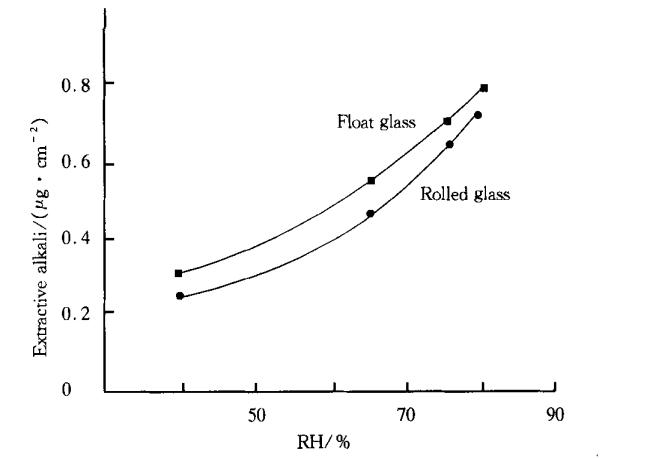


图 1 风化析碱量与湿度的关系
Fig. 1 Relationship between alkali extracted on weathering glass and humidity

图 2 为压延玻璃在 70 ℃、不同湿度下风化 3 d 的红外反射谱, 随湿度增加, 反射峰的位置没有改变, 峰值明显下降。在 50%~70%RH 范围内, 随湿度增加, 玻璃表面吸附的水分增加, 有助于玻璃表面与水反应, 导致风化程度增加。当湿度达到 90%RH 时, 玻璃表面吸附多层水, 溶解了表面含钠盐类, 促进了表面 H^+ 与 Na^+ 离子交换, 使表面吸附水滴的 pH 值增大, 导致硅氧网络被破坏, 不仅在 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处 Si-O-Si 反射峰减弱, 而且在 950 cm^{-1} 处出现了 Si-OH 反射峰, 同时玻璃侵蚀造成表面粗糙, 也引起整个红外反射率下降。

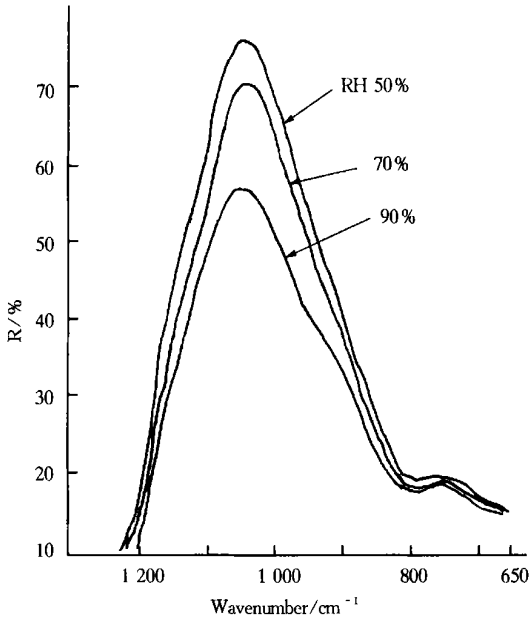


图 2 压延玻璃在 70 ℃、不同湿度下风化 3 d 的红外反射谱

Fig. 2 IRRS of rolled glass weathering at 70 °C various humidity for 3 d

2 风化产物的形貌及组成

玻璃表面的风化产物由玻璃成分、风化时的温度、湿度、时间以及气氛等因素决定。一般风化初期, 风化时间很短, 玻璃中 Na^+ 向吸附水中扩散, 而水中 H^+ (H_3O^+) 向玻璃内扩散, 在玻璃表面形成水化层, 从而在玻璃表面生成折射率较低的风化膜。以浮法玻璃为例, 在 70 ℃, 75%RH 下, 风化膜的厚度与风化时间的平方根呈直线关系, 通过实验, 得出经验式为^[21]

$$\delta = 321.15 t^{1/2} + 239.54$$

其中: δ 为玻璃风化膜厚 (?); t 为风化时间(h)。

再根据 Holland 公式

$$\delta^2 = 4 D t$$

其中: D 为扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。比较上述两式得到

$$D = 7.16 \times 10^{-16}$$

此为风化时, 玻璃中的 Na^+ 离子与水中的 H^+ (H_3O^+) 的互

扩散系数, 由于 H^+ (H_3O^+) 扩散系数比 Na^+ 小几个数量级, 所以互扩散过程由 H^+ 的扩散决定。图 3 为器皿玻璃风化膜厚、膜的折射率与风化时间关系, 与浮法玻璃相同, 膜厚与风化时间的平方根呈直线关系, 膜的折射率 n 与风化时间平方根呈曲线关系。

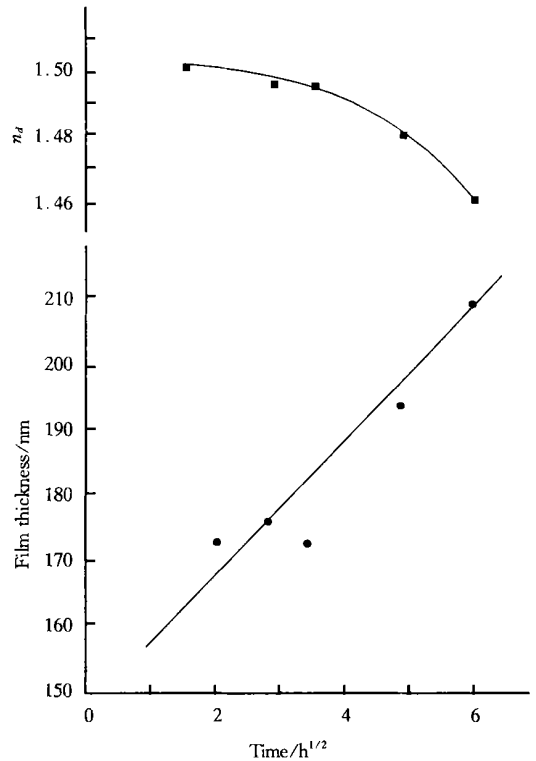


图 3 器皿玻璃风化膜厚、膜折射率与风化时间的关系
Fig. 3 Dependence of the thickness and refractive index of weathered film on time for glassware

玻璃表面的风化产物在相同的风化条件下(温度、湿度、时间均保持不变), 风化产物的形貌与玻璃的成分、化学稳定性有很密切的关系。根据其形貌, 可分为: (1) 雾状薄膜

通常出现在风化初期, 如平板玻璃在 70 ℃, 75%RH 下风化 3 d。(2) 白斑 由分散白色颗粒物组成, 如平板玻璃在 70 ℃, 75%RH 下风化 15 d 的扫描电镜照片(见图 4)。(3) 严重的白斑(白色团粒物) 如平板玻璃在 70 ℃, 75%RH 下风化 20 d 天的扫描电镜照片(见图 5)。(4) 龟裂的风化层 如玻璃成分中含碱的质量分数比较高(R_2O 17%), 化学稳定性比较差的器皿玻璃在 70 ℃, 95%RH 下风化 3 d, 又在大气中放置 3 个月的情况(见图 6)。(5) 风化的沟槽(条痕) 出现于长时期的风化, 如出土的唐代(631AD)翠绿色透明玻璃瓶的扫描电镜照片(见图 7)。此玻璃瓶自然风化 1370 年, 可见有乳黄色平行的风化条痕, 疏密不等, 条痕的宽度相差可达十余倍, 条痕中间有鳞片状的风化颗粒。此种类似条痕在 3 世纪罗马玻璃水具也可以观察到。(6) 风化的侵蚀坑 如出土的宋代(977AD)淡绿色玻璃葫芦, 自

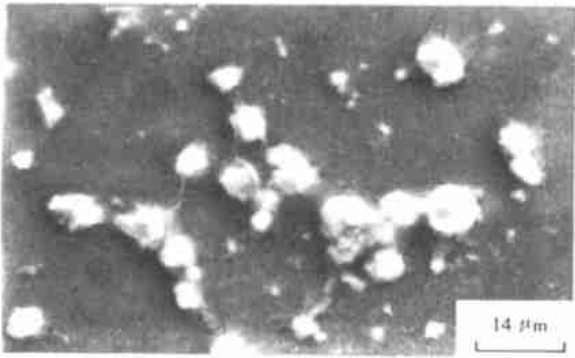


图 4 平板玻璃 70 °C, 75%RH 下风化 15 d 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM photograph of plate glass after weathering at 70 °C, 75%RH for 15days

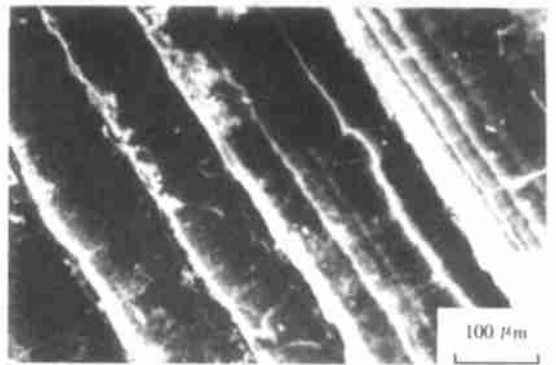


图 7 自然风化 1370 年的玻璃瓶(出土文物)SEM 照片
Fig. 7 SEM photograph of glass bottle after natural weathering for 1370 years(unearted cultural relic)

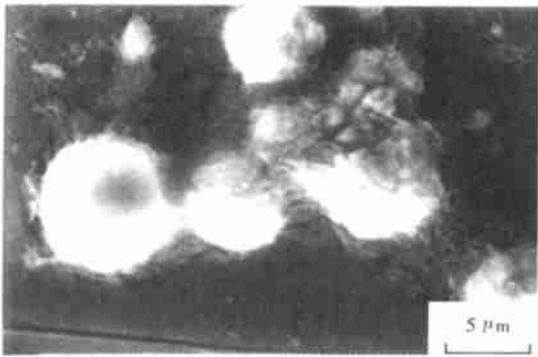


图 5 平板玻璃 70 °C, 75%RH 下风化 20 d 的 SEM 照片
Fig. 5 SEM photograph of plate glass after weathering at 70 °C, 75%RH for 20days

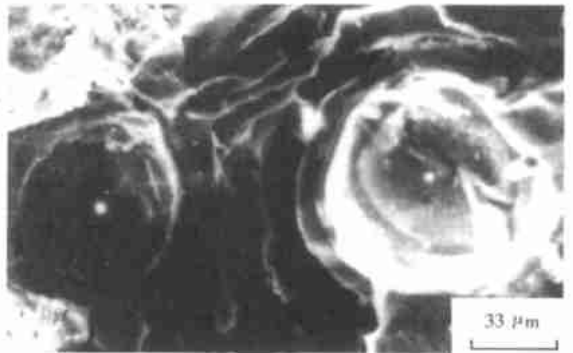


图 8 自然风化 1020 年的玻璃葫芦(出土文物)SEM 照片
Fig. 8 SEM photograph of glass calabash after natural weathering for 1020 years (unearted cultural relic)

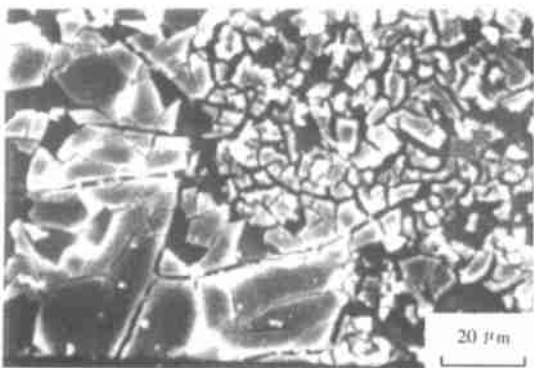


图 6 高碱(含 17%Na₂O)的器皿玻璃风化的 SEM 照片
Fig. 6 SEM photograph of high alkali (17%) container glassware after weathering

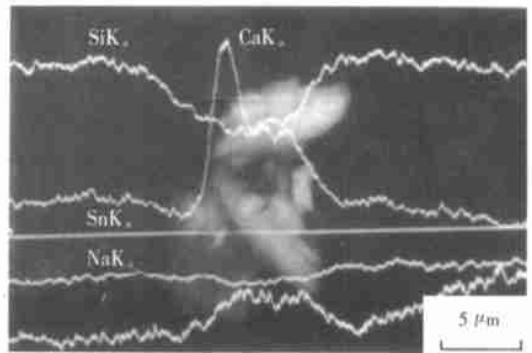


图 9 浮法玻璃在 70 °C, 75%RH 下风化 3 d 风化产物的波谱
Fig. 9 WDS on weathered product of float glass at 70 °C, 75%RH for 3 days

然风化 1020 多年, 表面有很多风化侵蚀坑, 层次很清晰, 大者约 80μm , 小者约 5 μm (见图 8)。

玻璃表面风化产物的成分可以用波谱仪(WDS)作定性分析, 也可用能谱仪(EDS)进行成分分析。图 9 为浮法玻璃上表面在 70 °C, 75%RH 下风化 3 d 的波谱, 分别用 SiK_α,

CaK_α, NaK_α, SnK_α 的特征 X 射线进行线扫描, 从图 9 中可看出, 在风化产物附近 Ca, Na 含量增加, 说明风化产物为

Na 盐和 Ca 盐的混合物。

对压延玻璃在 70 ℃, 75%RH 下风化 5 d, 风化产物处与周围玻璃表面用电子探针进行分析所得结果见表 4。

表 4 风化产物成分

Table 4 Composition of weathering product <i>w</i> /%						
Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Weathering product	70.29	2.09	12.00	1.87	0.41	13.25
Glass surface	73.87	1.85	11.13	1.87	0.35	10.97

表 5 重火石玻璃风化前后 XPS 峰的结合能、半峰宽及相对原子比^[11]

Table 5 Binding energy, FWHM and relative ratio of atoms for heavy flint optical glass before and after weathering ^[11]									
Sample	Binding energy/eV			FWHM/eV			Relative molar ratio		
	Si _{2p}	O _{1s}	Pb _{4f7/2}	K _{2p3/2}	Si _{2p}	O _{1s}	<i>n</i> (K)/ <i>n</i> (Si)	<i>n</i> (Pb)/ <i>n</i> (Si)	<i>n</i> (O)/ <i>n</i> (S)
Unweathered	102.4	531.4	138.6	293.3	2.4	3.0	0.05	0.15	8.56
Weathered	102.9	531.7	139.2	294.2	3.0	3.8	0.10	0.29	5.36

表 6 风化前后重火石玻璃的桥氧、非桥氧和自由氧的结合能、FWHM 及离子比^[11]

Table 6 Binding energy, FWHM and percentage of O _b , O _{nb} , O _f for heavy flint optical glass before and after weathering ^[11]									
Sample	Binding energy/eV			FWHM/eV			Normalized ratio of ion/%		
	O _b	O _{nb}	O _f	O _b	O _{nb}	O _f	O _b	O _{nb}	O _f
Unweathered	536.1	535.2	533.2	2.0	2.2	1.6	83.7	12.9	3.4
Weathered	532.4	530.6	528.7	2.6	2.3	2.1	61.9	31.6	6.6

风化后, O_b, O_{nb}, O_f 的结合能和 FWHM 均有所改变, 说明玻璃结构发生变化。桥氧在风化后比例减少, 非桥氧增加, 表明风化时玻璃结构受到破坏, 产生了断键, 从而使桥氧减少, 非桥氧和自由氧增加。

3 玻璃分相对风化的影响

硼硅酸盐玻璃的分相结构及其对化学稳定性的影响, 前人已作了大量研究。但钠钙硅酸盐玻璃的分相结构对风化的影响, 往往不易引起重视。作者研究了 SiO₂—CaO—Na₂O 系统 3 种类型成分, 分别在不同温度制度下进行热处理, 以得到不同的分相结构, 测定在相同条件时风化的严重程度^[22]。

试验的钠钙硅玻璃成分为质量分数(下同)略有不同的样品 2(SiO₂ 75%, CaO 12.5%, Na₂O 12.5%)与样品 3(SiO₂ 80%, CaO 5%, Na₂O 15%)。样品均经 640 ℃, 6 h 下热处理。由于成分上的差异, 样品 2 分相程度较轻, 为分布稀少的富硅相粒滴。样品 3 玻璃分相较重, 出现较多的分散粒滴状富硅相结构, 富碱相为连通相, 如图 10 所示。分相前的样品 2、样品 3 和分相后的样品 2 和样品 3 均于 70 ℃, 75%RH

从表 4 可以看出风化产物中 CaO, K₂O, Na₂O 含量比附近的玻璃表面中的高, 此结果与波谱所测定结果是一致的。

用 XPS 对 SiO₂—PbO—K₂O 重火石光学玻璃在 70 ℃, 75%RH 下风化 10 d 后, 测得的 Si_{2p}, O_{1s}, Pb_{4f7/2}, K_{2p3/2} 的峰的半峰宽(FWHM)、结合能及相对原子比如表 5 所示。

玻璃风化后, 结合能和 FWHM 均发生变化, 说明风化时发生化学反应。将风化前与风化后玻璃表面的 O_{1s} 谱, 用 Gaussian 计算机程序将其分解为桥氧(O_b)、非桥氧(O_{nb})和自由氧(O_f), 得出风化前、后的结合能、FWHM 及离子之间相对比例如表 6 所示。

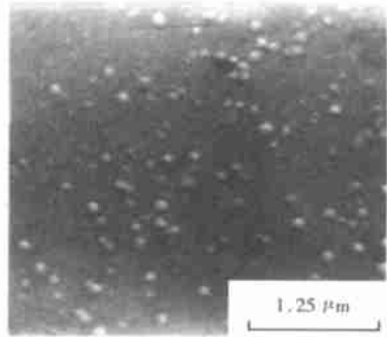


图 10 No.3 玻璃的分相后的 SEM 照片

Fig.10 SEM photograph of sample No.3 after phase separation, treatment at 640 ℃ for 6 h

条件下风化, 析碱量与风化时间关系见图 11, 分相后的样品, 风化析碱量增加, 风化程度提高, 这是由于分相的玻璃使碱离子很容易在富硅相粒滴间的富碱相内迁移。将成分 SiO₂ 80%, CaO 10%, Na₂O 10% 的玻璃样品 4, 在 660 ℃下处理 1 h 和 6 h, 分别得到分相后的样品 4c1 和样品 4c2, 样品 4c2 的分相程度比样品 4c1 严重, 其扫描电镜照片见图 12, 分相后形成富硅相的蠕虫结构。样品均在 70 ℃, 75%

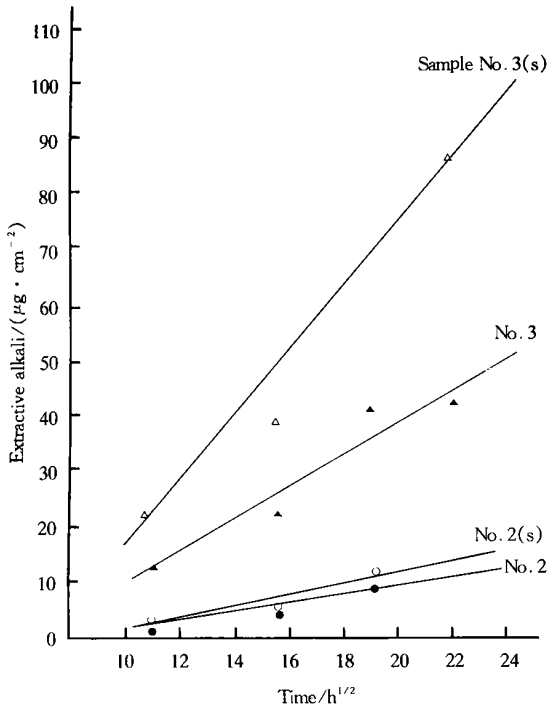


图 11 样品 2, 样品 3 玻璃分相(s)和未分相玻璃风化后的析碱量

Fig. 11 Amount of alkali extracted on phase separated (s) and non-separated glasses after weathering

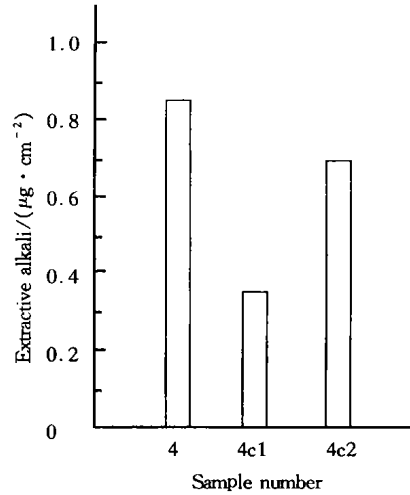


图 13 70 °C, 75%RH 条件下风化 5 天的样品 4, 样品 4c1 和样品 4c2 风化析碱量

Fig. 13 Amount of alkali extracted on samples No. 4, No. 4c1 and No. 4c2 after weathering at 70 °C, 75%RH for 5 days

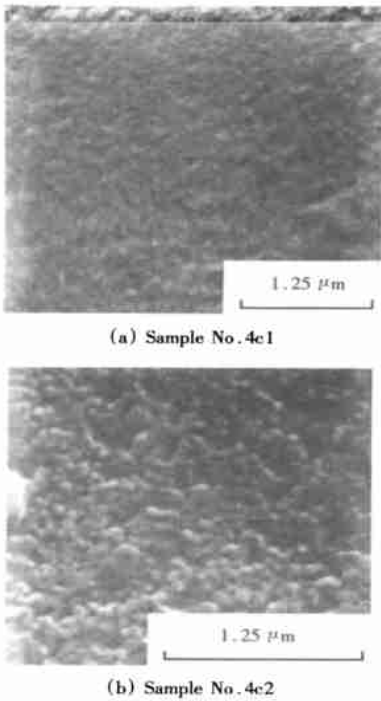


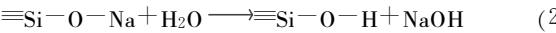
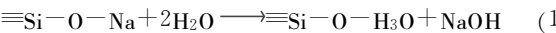
图 12 样品 4c1, 样品 4c2 的分相形貌 SEM 照片
Fig. 12 SEM photographs of samples No. 4c1 and No. 4c2 after phase separation

4 玻璃风化的机理与过程

4.1 玻璃表面吸附大气中的水分

硅酸盐玻璃表面存在硅氧不饱和键, 这些断键吸附大气中的水分, 形成单羟基、双羟基和闭合羟基, 通过羟基的氢键再进一步物理吸附水分子。因环境湿度不同, 吸附的水分子层多少不等, 有达几十层的, 在玻璃表面形成水膜^[23]。环境的湿度愈大, 玻璃表面的吸附水愈多, 则玻璃愈易风化, 玻璃风化析碱量与湿度关系图, 即是佐证。

4.2 玻璃表面碱离子和吸附水中的 H⁺ (或水合氢离子 H₃O⁺) 进行离子交换

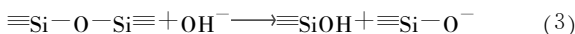


表面脱碱, 形成高硅层, 或称水化层, 此过程由碱离子 R⁺ 与 H⁺ (或 H₃O⁺) 扩散过程来控制, 与时间的平方根成正比, 图 3 可证明此关系。高硅层的生成除红外反射谱的实验结果外, 还可通过风化后表面折射率的改变来说明, 玻璃成分中 SiO₂ 的折射率是比较低的, 风化膜中含 SiO₂ 愈高, 则

膜的折射率愈低。从图 3 可以看出随风化时间的增加, 表面膜折射率降低, 说明风化层厚度随风化时间增长而增加, 但由于影响表面膜折射率尚有其他许多因素, 故与风化时间的平方根不是简单的直线关系。

4.3 离子交换产生的 OH^- 对玻璃侵蚀

由反应(1)和反应(2)产生的 OH^- 对玻璃侵蚀



而断裂一端的 $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ 又能与水分子反应



风化时产生 OH^- 不会移走, 始终在玻璃表面, 随时间增加, 温度升高, 碱的浓度不断增加, 根据测定 pH 值可达 9 或更高, 此时变成了碱液对玻璃的侵蚀, 使硅氧结构受到破坏, 侵蚀后不仅有碱金属氢氧化物, 而且有碱土金属氢氧化物生成。玻璃风化后的红外反射谱可以说明此问题。图 14 中曲线 1 为压延玻璃在 70 °C, 75%RH 下人工加速风化 5 d, 曲线 2 为在大气下风化 5 年(年平均温度 10.4 °C, 年平均湿度 65%RH), 曲线 2 的红外反射主峰从曲线 1 的 1 040 cm^{-1} 移向 1 100 cm^{-1} 处, 而此处为 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 的特征峰, 说明是高硅层的形成。而在 900 cm^{-1} 处是 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ 的非桥氧峰, 则证实玻璃结构受到破坏。同时由于风化产物的形成, 表面粗糙致使反射率下降。XPS 分析风化后玻璃结构中桥氧离子减少, 非桥氧和自由氧增加, 也说明此问题。

反应(3), 反应(4)与温度有密切关系, 温度升高, OH^- 对骨架的侵蚀变成很主要因素, 所以在 80 °C 以上, 风化就极严重。

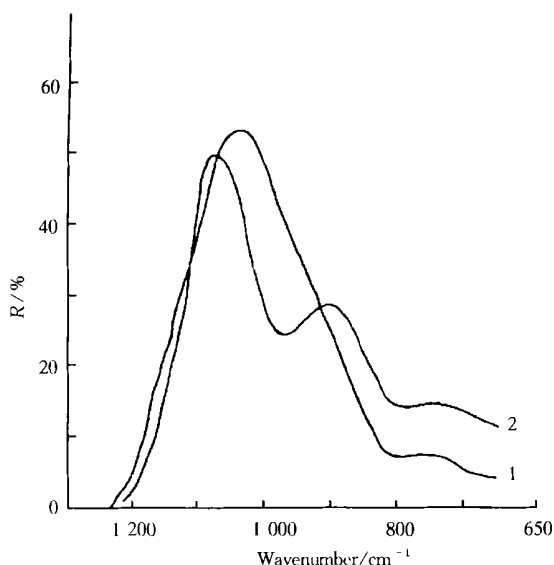
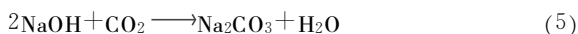


图 14 压延玻璃加速风化和自然条件下长期风化的红外反射谱

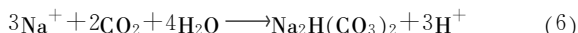
Fig. 14 IRRS of rolled glass at accelerated weathering for 5 days and natural weathering for long time
1—Accelerated weathering at 70 °C, 5% RH for 5 days; 2—Natural weathering for 5 years

4.4 风化产物的生成

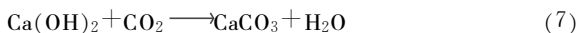
玻璃表面受侵蚀后生成的 ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$ 与大气中的 CO_2 反应, 形成碳酸盐^[24], 如



此反应促进反应(1)、反应(2)向右进行, 使离子交换加速。同时产生的 Na_2CO_3 与 NaOH 的混合碱, 对玻璃的侵蚀比同一浓度的单一碱要严重。在风化产物的扫描电镜照片上, 观察到棱柱状的结晶, 可能为水合的碳酸氢钠 $[\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, 即天然碱(trona)。玻璃中 Na^+ 与大气中的水及 CO_2 反应, 也可写成^[14]



$\text{R}(\text{OH})_2$ 也可与大气中的 CO_2 反应, 形成钙的碳酸盐, 如



用能谱线扫描观察到风化产物比周围玻璃表面含有的 Ca, Na 有所增加, 也是对上述情况的一个佐证^[6]。

至于大气中 SO_2 对风化的影响, 与其含量和多种因素有关, 已有专文论述^[25]。

5 防止风化的措施

从以上风化过程几个影响因素中可以看出, 风化容易发生在温度、湿度较高并不通风的仓库中, 特别是平板玻璃各层叠放在一起, 两片之间形成毛细管, 由于毛细管现象, 比单片玻璃放在空气中化学吸附和物理吸附的水分要多, 而且此水分不易挥发。作者将浮法玻璃风化析碱量与环境湿度的关系建立了数学模型, 用外推法得到环境相对湿度 RH 低于 26.7% 时, 析碱量为零, 即玻璃不风化。

平板玻璃安装在门、窗上, 吸附水分往往为风吹干, 或在流动的空气中挥发, 即使反应产生的碱, 常常被雨水冲刷或人工擦洗去, 除化学稳定性特别差的外, 不会产生明显的风化。

为了防止玻璃风化或减少玻璃风化程度, 可从玻璃成分、生产工艺、表面处理和储存运输几个方面采取措施。对于日用玻璃, 如器皿玻璃为少批量、多品种, 且机械化自动化程度低, 故用改变玻璃成分提高玻璃化学稳定性, 以防止风化的方法是可行的, 并已取得实效; 但对于大规模生产的浮法玻璃, 成分的改变, 会影响整个生产过程, 情况复杂, 实施有一定困难。

用表面处理方法, 曾在国内外工厂实际应用, 特别是国内南方几个风化严重的浮法玻璃厂, 上世纪 80 年代用过气态 SO_2 , CCl_4 的处理^[14], 对风化情况有所改善, 但环境污染不易解决。国内外也试过盐类处理法, 如用 ZnCl_2 , BaCl_2 , CaCl_2 等溶液喷涂, 但喷涂残留物不能从表面除去, 影响外观质量^[15]。我国几家工厂从 20 世纪 80 年代中期到 90 年代初期, 曾用有机酸处理法, 如酒石酸、柠檬酸等进行浮法玻璃在线喷涂, 取得较好抗风化效果。国外还有用胺类、酰胺类处理; 喷涂亲水型或憎水型有机防雾剂等方法^[14, 16]。表面处理虽然可以防止玻璃风化, 但增加了工艺过程, 提高了

成本,此外还要采用防止环境污染的措施。

上世纪90年代以来,国内浮法玻璃厂主要在玻璃包装时采用防霉粉和防霉纸。防霉粉用衬垫材料(木粉、聚乙烯粉等)和酸性粉(如乙二酸、苯甲酸、硼酸、水杨酸、酒石酸等)配制而成。防霉纸由纸张加防霉液(如柠檬酸加 BaCl_2 或 CaCl_2 等金属盐类)处理得到的,虽然增加了包装成本,但工艺过程简单,也有较好的防止风化效果^[14]。

以上这些防风化措施,均属于末端处理。通过浮法玻璃上、下表面风化性能的研究,发现防止风化可从各个生产环节上考虑。因浮法玻璃下表面比上表面不易风化,从IR- RS , EPMA, SEM, XPS 以及表面折射率的测定表明,浮法玻璃上、下两表面的结构存在着差异,下表面与锡液接触,锡从玻璃下表面向表面内扩散,导致表面 Si-O 断键,形成 Si-O-Sn 键,以 $[\text{SnO}_4]$ 四面体进入 $[\text{SiO}_4]$ 四面体网络,使网络结构紧密,所以该表面的化学稳定性提高,风化程度降低。再有锡槽的保护气体,如 N_2 , H_2 等均对玻璃表面结构状态的改变、表面吸附水分子、表面离子交换与化学反应有影响,因此整个生产环节是防止玻璃风化的系统工程。特别要着重研究锡槽的温度制度、保护气体的成分,氧化还原以及退火温度制度等工艺对风化的影响。我国浮法玻璃成分和生产工艺同国外比较接近,而耐风化性能却较差,关键在于工艺条件的稳定性和管理的严格性上不如国外。从工艺上研究防止风化的方法如获得成效,就显得比用末端处理的解决方法要根本。

6 结束语

玻璃风化虽然是一个传统的研究课题,目前研究者大都还是依靠实验手段进行玻璃风化机理及影响因素的研究,但随着玻璃表面结构分子动力学模拟研究的进展,有可能采用分子动力学模拟方法,用计算机模拟风化的过程以及风化中玻璃表面结构变化,从而在理论上彻底弄清风化过程机理,使防止玻璃风化措施由按方配药的技术方法,变为对症下药的科学方法,特别要结合绿色技术来控制生产工艺,治标又治本,从根本上防止玻璃风化。

参考文献:

- [1] HOLLAND L. The Properties of Glass Surface[M]. London: Chapman and Hall, 1964. 17—19.
- [2] WULLER W. Corrosion phenomena of medieval stained glasses[J]. Bol Soc Esp Ceram Vid, 1992, 31c (1): 219—239.
- [3] WALTERS H V, ADAMS P B. Humidity and weathering of glass[J]. J Non-Cryst Solids, 1975, 19: 183—198.
- [4] TSUCHIHASHI S, KONISHI A, KAWMOTO Y. Chemical attack of optical glasses by formic acid vapor[J]. J Non-Cryst Solids, 1975, 19: 221—239.
- [5] 土桥正二(TSUCHIHASHI Masatsugi). 玻璃表面物理化学(Physics and Chemistry of Glass Surface)[M]. 东京: 讲谈社(Tokyo: Kodansha), 1979. 204—210.
- [6] 王承遇, 周良知(WANG Chengyu, et al). 平板玻璃发霉过程的研究[J]. 玻璃(Glass), 1983(1): 19—23.
- [7] 王承遇, 周良知(WANG Chengyu, et al). 器皿玻璃的风化[J]. 玻璃与搪瓷(Glass & Enamel), 1983(5): 15—21.
- [8] 陈敏, 王承遇(CHEN Min, et al). 中铅晶质玻璃表面风化的研究[J]. 玻璃与搪瓷(Glass & Enamel), 1989, 17(6): 12—16.
- [9] 王承遇, 陈敏(WANG Chengyu, et al). 重火石光学玻璃的风化[J]. 特种玻璃(Special Glasses), 1988(4): 44—47.
- [10] TAO Ying, BO Xuewei, WANG Chengyu. Factors affecting the weathering resistance of phosphate glass[J]. Glass Tech, 1989, 30(6): 224—229.
- [11] WANG Chengyu, TAO Ying, CHEN Min. Weathering of soda-lime and lead glasses[J]. Trans Indian Ceram Soc, 1991, 50(6): 171—177.
- [12] WANG Chengyu, ZHOU Liangzhi. Effect of phase separation on weathering of soda-lime-silica glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1986, 80: 360—370.
- [13] WANG Chengyu, CHEN Min. Influence of nitrogen ion-implantation on weathering of lead glasses[J]. Diffusion Defect Data, 1987, 53-54: 483—492.
- [14] 高名琴(GAO Mingqin). 玻璃风化及其防止法(Glass Weathering and Preventive Methods of Glass Weathering)[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社(Wuhan: Wuhan University of Technology Press), 1996. 188—255.
- [15] 黄明(HUANG Ming). 防止浮法玻璃发霉的方法[J]. 玻璃(Glass), 1985(6): 23—26.
- [16] 王立新, 柳和宽, 包树勇(WANG Lixin, et al). 防止平板玻璃发霉的技术措施[J]. 玻璃(Glass), 1998, 25(6): 29—30.
- [17] 吴知方, 佟晓虹, 邬卫俊(WU Zhifang, et al). 平板玻璃抗霉性相关的主要工艺因素[J]. 玻璃(Glass), 1997, 24(3): 1—6.
- [18] 方九华(FANG Jiuhua). 平板玻璃防霉研究[J]. 中国玻璃(Chin Glass), 2000, 25(2): 14—16.
- [19] 王承遇(WANG Chengyu). 平板玻璃发霉的测试方法[J]. 玻璃(Glass), 1989(5): 10—15.
- [20] 王承遇, 陈敏(WANG Chengyu, et al). 用X射线光电子能谱研究玻璃风化[J]. 玻璃技术(Glass Technol), 1989, 18(4): 1—5.
- [21] 王承遇, 黄明, 周良知(WANG Chengyu, et al). 垂直引上, 浮法和压延玻璃风化的研究[J]. 建筑材料科学研究院刊(玻璃与陶瓷)(J Inst Build Mater), 1986(2): 1—10.
- [22] 王承遇, 周良知(WANG Chengyu, et al). 钠钙玻璃分相对风化的影响[J]. 硅酸盐学报(J Chin Ceram Soc), 1985, 13(1): 38—44.
- [23] 王承遇, 陶瑛(WANG Chengyu, et al). 玻璃表面结构和性质[J]. 硅酸盐通报(Bull Chin Ceram Soc), 1982, 1(1): 24—34.
- [24] 王承遇, 陶瑛(WANG Chengyu, et al). 玻璃表面与表面处理(Glass Surface and Treatment)[M]. 北京: 中国建材工业出版社(Beijing: Chinese Building Materials Industry Press), 1993. 141—153.
- [25] WANG Chengyu, HUANG Ming. Influence of surface dioxide atmosphere on weatherability of the float glass[A]. In: HÜLSENBERG D ed. Proc 13th Inter Conf Glass Eng[C], Dresden: Glastechnikertagung der DDR, 1985. 41—42.